

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017666

International filing date: 22 November 2004 (22.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-020166  
Filing date: 28 January 2004 (28.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

27.12.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2004年 1月28日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-020166  
Application Number:

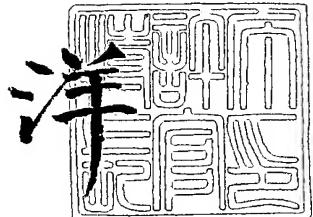
[ST. 10/C] : [JP2004-020166]

出願人 宇部興産株式会社  
Applicant(s):

2005年 2月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3009752

**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** 1034710  
**【提出日】** 平成16年 1月28日  
**【あて先】** 特許庁長官 今井 康夫 殿  
**【国際特許分類】**  
 C07C 45/38  
 C07C 45/39  
 C07C 47/00  
 C07C 49/00

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内  
**【氏名】** 川口 達也

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府枚方市東香里元町6-18  
**【氏名】** 吉田 潤一

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 京都府京都市左京区岩倉南三宅町57番地1  
**【氏名】** 前 一廣

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内  
**【氏名】** 安宅 喜久夫

**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内  
**【氏名】** 宮田 博之

**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000000206  
**【氏名又は名称】** 宇部興産株式会社

**【代理人】**  
**【識別番号】** 100099759  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 青木 篤  
**【電話番号】** 03-5470-1900

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100077517  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 石田 敬

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100072109  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 西館 和之

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100087413  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 古賀 哲次

**【選任した代理人】**  
**【識別番号】** 100082898  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 西山 雅也

**【国等の委託研究の成果に係る記載事項】** 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構革新的部材産業創出プログラム「マイクロ分析・生産システムプロジェクト」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 209382  
【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0305913

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

スルホキシド化合物を含有する液体と、スルホキシド化合物用活性化剤を含む液体とを混合し反応させて、スルホキシド化合物の活性化体を生成する工程（1）と、このスルホキシド化合物の活性化体を含む液体と、1級及び2級アルコールから選ばれた少なくとも1種を含む液体とを混合し反応させて、アルコキシスルホニウム塩を含有する液体を調製する工程（2）と、得られたアルコキシスルホニウム塩を含有する液体と、塩基性化合物含有液体とを混合し反応させて、前記アルコールに対応するアルデヒド又はケトン化合物を含有する液体を調製する工程（3）とを含み、前記工程（1），（2）及び（3）の少なくとも1工程を、マイクロリアクターを用いて実施することを特徴とするマイクロリアクターを用いてアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法。

## 【請求項 2】

前記マイクロリアクターが、2種の液体を導入するための、微細な断面形状を有する2個の液体導入チャンネルと、この液体導入チャンネルに連続し、導入された2種の液体を互に混合し反応させるための、微細な断面形状を有する1個のマイクロミキサー部と、このマイクロミキサー部から反応生成液体を導出するための、微細な断面形状を有する1個の液体導出チャンネルとを有する、請求項1に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

互に連続して行われる2工程がマイクロリアクターを用いて行われ、上流工程のリアクターの液体導出チャンネルと、それに連続する下流工程のリアクターの液体導入チャンネルとが、毛細管状連結チューブにより互に連結されている、請求項2に記載の製造方法。

## 【請求項 4】

前記工程（1）及び（2）が、マイクロリアクター中において行われる、請求項1又は2に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

前記マイクロリアクターの前記マイクロミキサー部及び液体導出チャンネルにおいて、その中の液体の温度が所望値に調節される、請求項2～4のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記毛細管状連結チューブ内の液体温度が、所望値に調節される、請求項3に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記マイクロリアクターにおいて、前記液体導入チャンネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャンネルの横断面の面積が、それぞれ $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ 、 $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ 及び $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ である、請求項2～6のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記マイクロリアクターにおいて、前記液体導入チャンネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャンネルの横断面の長径／短径比が1以上であって、それぞれの短径が $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ の範囲内にある、請求項2～7のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記マイクロリアクターにおいて、前記液体マイクロミキサーから導出される液体の流速を、このマイクロリアクター内において混合された2種の液体が、所望の混合効率及び所望の滞留時間をもって反応し得るように規定する、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記マイクロリアクター内の前記液体の滞留時間が、 $0.001 \text{秒} \sim 60 \text{秒}$ に設定される、請求項1～9に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記工程（1）が、マイクロリアクターを用いて行われ、前記スルホキシド化合物含有液体と、その活性化剤含有液体との混合反応液の、前記マイクロミキサー部入口から、前

記工程（2）用反応器の入口までの滞留時間が0.001～60秒間である、請求項2に記載の方法。

【請求項12】

前記工程（1）がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度が-80～50℃である、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

前記工程（2）がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度が-80～50℃である、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

前記スルホキシド化合物が、ジアルキルスルホキシドから選ばれる、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

前記ジアルキルスルホキシドとして、ジメチルスルホキシドが用いられる、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記スルホキシド化合物用活性化剤が、無水酢酸、オキザリルクロリド、無水トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸、五酸化二りん、塩素、ベンゾイルクロライド、アセチルクロライド、メタンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、三酸化硫黄-ピリジン錯体、及び2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンから選ばれる、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】

前記1級及び2級アルコールが、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>飽和及び不飽和脂肪族1級及び2級アルコール類又は脂環式芳香族炭化水素基を有する飽和及び不飽和脂肪族1級及び2級アルコール類、及び、複素環式基を有する飽和及び不飽和1級及び2級アルコール類から選ばれる、請求項1～16のいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】

前記塩基性化合物が、有機アミン化合物から選ばれる、請求項1～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

前記有機アミン化合物が、トリアルキルアミンから選ばれる、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

前記第1工程に供給される前記スルホキシド化合物と、前記第2工程に供給される1級又は2級アルコールとのモル比が1：1～1：20の範囲内にある、請求項1～19のいずれか1項に記載の方法。

【請求項21】

前記第1工程に供給される前記スルホキシド化合物用活性化剤と、前記第2工程に供給される1級又は2級アルコールとのモル比が1：1～1：2の範囲内にある、請求項1～20のいずれか1項に記載の方法。

【請求項22】

前記第3工程に供給される塩基化合物のモル量が、前記第2工程に供給される1級又は2級アルコールのモル量の2～20倍である、請求項1～21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項23】

前記工程（3）において調製されたアルデヒド又はケトン化合物含有液体から、前記目的アルデヒド又はケトン化合物を単離することを更に含む、請求項1～22のいずれか1項に記載の方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】マイクロリアクターを用いてアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法

【技術分野】

【0001】

本発明はマイクロリアクターを用いてアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明は Swern 酸化反応により 1 級又は 2 級アルコールからアルデヒド化合物又はケトン化合物を、マイクロリアクターを用いて製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

1 級又は 2 級アルコールからアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造するために、 Swern 酸化反応を用いると、重金属を含有する廃棄物を生成する事なく、適用化合物の範囲が広く、かつ過剰酸化を生起する事なく、しかもカルボニル基に対し、  $\alpha$  位のエピマー化を発生しないため、この方法は有機合成反応に広く利用されている。

【0003】

しかしながら、 Swern 酸化反応においては、スルホキシド化合物の活性化体、アルコキシスルホニウム塩などの中間体が、熱的に不安定であって、  $-30^{\circ}\text{C}$  以上の温度において Pummerer 転位により副生成物が生成し易いという問題点がある。この問題を解決するために、従来方法においては、反応温度を  $-50^{\circ}\text{C}$  以下という低い水準に精密に制御することが必要であった。このような低温反応は、高いコストと、長い反応時間を必要とし、かつ上記低温の制御は、実際上難しく、このためこの方法を工業的にスケールアップすることは困難であった。

【0004】

有機化学反応にマイクロリアクターを用いる試みは例えば、特開平 2002-155007 号公報（特許文献 1）に、アルデヒド類及び／又はケトン類から  $-10\sim250^{\circ}\text{C}$  の温度における触媒反応によりアルドール類を製造するために、微細構造化反応システムを用いることが開示されており、また特開 2003-113185 号公報（特許文献 2）にはマイクロリアクターを用いて、リチウム芳香族及び脂肪族化合物を、ホウ素化合物と、  $-60^{\circ}\text{C}\sim+30^{\circ}\text{C}$  において反応させてアリールホウ素化合物及びアルキルホウ素化合物を製造する方法が、開示されている。

さらに、特表 2003-506339 号公報（特許文献 3）には、アシル化剤及び強酸を、有機化合物（好ましくは芳香族又はヘテロ芳香族化合物）と、マイクロリアクター内において、  $10\sim90^{\circ}\text{C}$  の温度でフリーデルクラフツアシル化反応させる方法が開示されている。さらに、特開 2003-128677 号公報（特許文献 4）には、アリールマグネシウム及びアルキルマグネシウムのハロゲン化物と、ホウ素化合物とを、マイクロリアクター内において、  $-60^{\circ}\text{C}\sim+80^{\circ}\text{C}$  の温度において、反応させて、アリールホウ素及びアルキルホウ素を製造する方法が開示されている。

しかしながら、1 級又は 2 級アルコールの Swern 反応を、マイクロリアクターを用いて、工学的に実施可能な方法はまだ知られていないかった。

【0005】

【特許文献 1】特開 2002-155007 号公報

【特許文献 2】特開 2003-113185 号公報

【特許文献 3】特表 2003-506339 号公報

【特許文献 4】特開 2003-128677 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、マイクロリアクターを用いて 1 級又は 2 級アルコールから、従来方法よりも比較的高い温度において、短時間内にアルデヒド化合物又はケト

ン化合物を、高収率をもって製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題は本発明方法により解決することができる。

本発明のマイクロリアクターを用いて、アルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法は、スルホキシド化合物を含有する液体と、スルホキシド化合物用活性化剤を含む液体とを混合し反応させて、スルホキシド化合物の活性化体を生成する工程（1）と、このスルホキシド化合物の活性化体を含む液体と、1級及び2級アルコールから選ばれた少なくとも1種を含む液体とを混合し反応させて、アルコキシスルホニウム塩を含有する液体を調製する工程（2）と、得られたアルコキシスルホニウム塩を含有する液体と、塩基性化合物含有液体とを混合し反応させて、前記アルコールに対応するアルデヒド又はケトン化合物を含有する液体を調製する工程（3）とを含み、前記工程（1），（2）及び（3）の少なくとも1工程を、マイクロリアクターを用いて実施することを特徴とするものである。

本発明のマイクロリアクターを用いてアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法において、前記マイクロリアクターが、2種の液体を導入するための、微細な断面形状を有する2個の液体導入チャネルと、この液体導入チャネルに連結し、導入された2種の液体を互に混合し反応させるための、微細な断面形状を有する1個のマイクロミキサー部と、このマイクロミキサー部から反応生成液体を導出するための、微細な断面形状を有する1個の液体導出チャネルとを有することが好ましい。

本発明の製造方法において、互に連続して行われる2工程がマイクロリアクターを用いて行われ、上流工程のリアクターの液体導出チャネルと、それに連続する下流工程のリアクターの液体導入チャネルとが、毛細管状連結チューブにより互に連結されていることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程（1）及び（2）が、マイクロリアクター中において行われることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターの前記マイクロミキサー部及び液体導出チャネルにおいて、その中の液体の温度が所望値に調節されることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記毛細管状連結チューブ内の液体温度が、所望値に調節されることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターの、前記液体導入チャネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャネルの横断面の面積が、それぞれ $0.7 \mu m^2 \sim 1 mm^2$ 、 $0.7 \mu m^2 \sim 1 mm^2$ 及び $0.7 \mu m^2 \sim 1 mm^2$ であることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターの、前記液体導入チャネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャネルの横断面の長径／短径比が1以上であって、それぞれの短径が、 $1 \mu m \sim 1 mm$ の範囲内にあることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターにおいて、前記液体マイクロミキサーから導出される液体の流速を、このマイクロリアクター内において混合された2種の液体が、所望の混合効率及び所望の滞留時間をもって反応し得るように規定することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクター内の前記液体の滞留時間が、 $0.001秒 \sim 60秒$ に設定されることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程（1）が、マイクロリアクターを用いて行われ、前記スルホキシド化合物含有液体と、その活性化剤含有液体との混合反応液の、前記マイクロミキサー部入口から、前記工程（2）用反応器の入口までの滞留時間が $0.001 \sim 60秒$ 間であることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程（1）がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度は $-80 \sim 50^\circ C$ の範囲で調整されることが好ましく、 $-30 \sim 40^\circ C$ であることがより好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程（2）がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度は-80～50℃の範囲で調整されることが好ましく、-30～40℃であることがより好ましい。

本発明の製造方法において、前記スルホキシド化合物が、ジアルキルスルホキシドから選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記ジアルキルスルホキシドとして、ジメチルスルホキシドが用いられることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記スルホキシド化合物用活性化剤が、無水酢酸、オキザリルクロリド、無水トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸、五酸化二りん、塩素、ベンゾイルクロライド、アセチルクロライド、メタンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、三酸化硫黄-ピリジン錯体及び2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンから選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記1級及び2級アルコールが、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>飽和及び不飽和脂肪族1級及び2級アルコール類又は脂環式芳香族炭化水素基を有する飽和及び不飽和脂肪族1級及び2級アルコール類、及び複素環式基を有する飽和及び不飽和1級及び2級アルコール類から選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記塩基性化合物が、有機アミン化合物から選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記有機アミン化合物が、トリアルキルアミンから選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記第1工程に供給される前記スルホキシド化合物と、前記第2工程に供給される1級又は2級アルコールとのモル比が1:1～1:20の範囲内にあることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記第1工程に供給される前記スルホキシド化合物用活性化剤と、前記第2工程に供給される1級又は2級アルコールとのモル比が1:1～1:2の範囲内にあることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記第3工程に供給される塩基化合物のモル量が、前記第2工程に供給される1級又は2級アルコールとのモル量の2～20倍であることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程（3）において調製されたアルデヒド又はケトン化合物含有液体から、前記目的アルデヒド又はケトン化合物を単離することが更に含まれていてもよい。

### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明の製造方法において、1級又は2級アルコールからアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造するに際し、その少なくとも1工程においてマイクロリアクターを用いることにより、従来方法において用いられていた-50℃という低温の代りに、例えば20℃前後の比較的高い温度を用いることが可能になり、かつ目的化合物を高い収率で短時間内に製造することが可能になる。

### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

本発明のマイクロリアクターを用いて、1級又は2級アルコールからそれに対応するアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法は、

(1) スルホキシド化合物を含有する液体と、スルホキシド化合物用活性化剤を含む液体とを混合し反応させて、スルホキシド化合物の活性化体を生成する工程と、

(2) このスルホキシド化合物の活性化体を含む液体と、1級及び2級アルコールから選ばれた少なくとも1種を含む液体とを混合し反応させて、アルコキシスルホニウム塩を含有する液体を調製する工程と、

(3) 得られたアルコキシスルホニウム塩を含有する液体と、塩基性化合物含有液体とを混合し反応させて、前記アルコールに対応するアルデヒド又はケトン化合物を含有する

## 液体を調製する工程と

を含み、前記工程（1），（2）及び（3）の少なくとも1工程を、マイクロリアクターを用いて実施することを特徴とするものである。

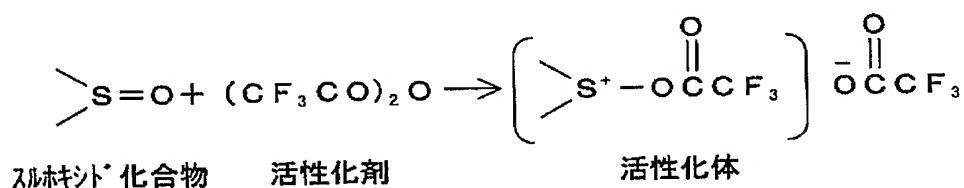
マイクロリアクターは、前記工程（1），（2）及び（3）の少なくとも2工程において用いられること、特に少なくとも工程（1）及び（2）において用いられることができましく、さらに好ましくは工程（1），（2）及び（3）の3工程において用いられる。

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

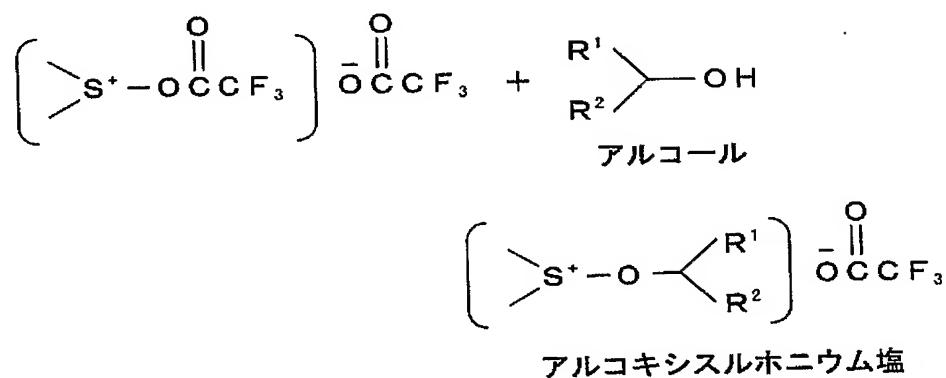
本発明の製造方法の工程（1），（2），（3）は、下記反応式（1）に従って行われる。

【化 1】

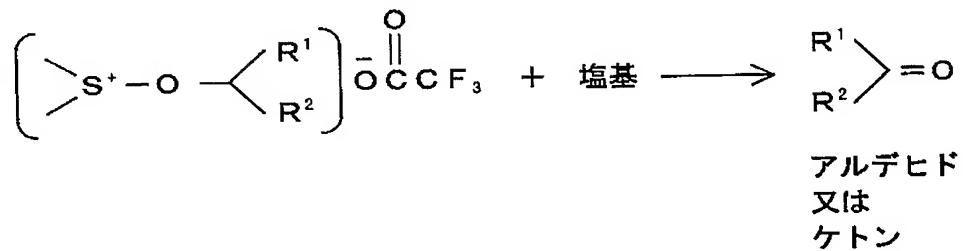
### 工程 (1)



## 工程 (2)



### 工程 (3)



[反応式中  $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ、互に独立に炭化水素基又は複素環式有機基を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  は互に連結して環状基を形成していてもよく、或は、 $R^1$  及び  $R^2$  のいずれか一方が、炭化水素基又は複素環式有機基を表し、他的一方が水素原子を表す]

## 【0011】

本発明の製造方法に用いられるマイクロリアクターの構造には格別の制限はないが、2種の液体を導入するための、微細な断面形状を有する2個の液体導入チャンネルと、この液体導入チャンネルに連結し、導入された2種の液体を互に混合し反応させるための、微細な断面形状を有する1個のマイクロミキサー部と、このマイクロミキサー部から反応生成液体を導出するための、微細な断面形状を有する1個の液体導出チャンネルとを有する、ものであることが好ましい。

上記マイクロミキサー部において、2種の液体が均一に混合され、かつ、マイクロミキサー部及び液体導出チャンネル内において所望温度に温度調節される。

## 【0012】

本発明の製造方法において、互に連続して行われる2工程が、マイクロリアクターを用いて行われる場合、上流工程のリアクターの液体導出チャンネルと、それに連続する下流工程のリアクターの液体導入チャンネルとが、毛細管状連結チューブにより互に連結されていることが好ましく、このようにすると、マイクロミキサー内において、互に均一に混合された液体混合物は、マイクロミキサー内、及び液体導出チャンネル内において、所望温度に温度調節され、かつ、マイクロミキサー、液体導出チャンネル、及び毛細管状チューブ内において、所望の反応を進行させ、完了することができる。毛細管状連結チューブには、その中を流れる液体の温度を所望値に調節する手段、例えば、恒温浴、温度調節チャケットなどが設けられていることが好ましい。

## 【0013】

本発明の製造方法において、前述のように、少なくとも工程(1)及び(2)の2工程において、マイクロリアクターが用いられることが好ましく、このようにすると、本発明の製造方法の主要反応工程(1)、(2)を精密に制御し、短縮された時間内にそれぞれの反応を高い効率をもって完了することができる。

## 【0014】

本発明の製造方法に用いられるマイクロリアクターにおいて、前記液体導入チャンネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャンネルの横断面の面積は、好ましくはそれぞれ $0.7\mu\text{m}^2 \sim 1\text{mm}^2$  (より好ましくは $0.007\text{mm}^2 \sim 0.7\text{mm}^2$ )、 $0.7\mu\text{m}^2 \sim 1\text{mm}^2$  (より好ましくは $0.007\text{mm}^2 \sim 0.7\text{mm}^2$ ) 及び $0.7\mu\text{m}^2 \sim 1\text{mm}^2$  (より好ましくは $0.007\text{mm}^2 \sim 0.7\text{mm}^2$ ) であり、または前記横断面の長径/短径比が1以上であって、それぞれの短径が $1\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは $25\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ である。

また、本発明の製造方法に用いられるマイクロリアクターにおいて、前記液体マイクロミキサーから導出される液体の流量は、このマイクロリアクター内において混合された2種の液体が、所望の混合効率及び所望の滞留時間をもって反応し得るように規定することができる。

## 【0015】

本発明の製造方法において、反応(1)、(2)、(3)の各々の反応時間は、適宜に設定することができるが、前記マイクロリアクター内の前記液体の滞留時間は、 $0.001\text{秒} \sim 60\text{秒}$ に設定されることが好ましい。また本発明の製造方法において前記工程(1)がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度が $-30 \sim 50^\circ\text{C}$ であることが好ましく、かつ前記工程(2)がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度が $-80 \sim 50^\circ\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $-30 \sim 40^\circ\text{C}$ である。

## 【0016】

本発明の製造方法において、マイクロリアクターを用いない工程は、2個の液体供給手段と、1個の生成液体導出手段を有する反応器、例えばT字ジョイント型反応器、などを用いることができる。上記反応器には、温度調整手段、液体流量調整手段などが設けられていることが好ましい。

## 【0017】

本発明の製造方法の工程(1)に供給されるスルホキシド化合物は、ジアルキルスルホ

キシドから選ばれことが好ましく、より好ましくはジメチルスルホキシドが用いられる。スルホキシド化合物を含有する液体としては、通常、スルホキシド化合物の有機溶剤溶液が用いられるが、スルホキシド化合物が液体の場合、そのまま用いることができる。

ここで有機溶剤としては、従来 S w e r n 酸化反応で用いられている溶媒であれば、特に限定されず、例えば塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ヘキサメチルホスホルアミド (H M P A) 等を挙げる事ができるが、好ましくは、塩化メチレン、トルエン、クロロベンゼンを使用するのが好ましい。

スルホキシド化合物を含有する液体中のスルホキシド化合物の濃度は 0. 1 ~ 2 0 モル／リットルであることが好ましい。

#### 【0018】

本発明の製造方法の工程 (1) に用いられる前記スルホキシド化合物用活性化剤が、無水酢酸、オキザリルクロリド、無水トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸、五酸化二りん、塩素、ベンゾイルクロライド、アセチルクロライド、メタンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、三酸化硫黄-ビリジン錯体、及び、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンなどから選ばれが好ましく、より好ましくは無水トリフルオロ酢酸、オキザリルクロライドなどが用いられる。活性化剤含有液体は、活性化剤を有機溶剤に溶解して調製される。この有機溶剤は、前記スルホキシド化合物用有機溶剤と同一であることが好ましい。この活性化剤含有液体中の活性化剤濃度は、0. 1 ~ 1 5 モル／リットルであることが好ましい。

#### 【0019】

本発明の製造方法の工程 (1) において、反応式 (1) の工程 (1) に示されているように、スルホキシド化合物と、その活性化剤（例えば、トリフルオロ酢酸無水物）とが反応して、スルホキシド化合物の活性化体が生成する。工程 (1) により生成した活性化体は、不安定であった。-30℃以上の温度において、P u m m e r e r 転位を生じて、 $\text{CH}_3\text{S}^+ = \text{CH}_2$  と  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  に分解し、この分解生成物は、さらに  $\text{CH}_3\text{SCCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$  を生成し、或は、工程 (2) において、1級又は2級アルコールと反応して、 $\text{R}^1(\text{R}^2)-\text{OCH}_2\text{SCCH}_3$  (MTMエーテル) を生成したり、或は  $\text{CH}_3\text{SCCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$  は、工程 (3) において塩基と反応して、 $\text{R}^1(\text{R}^2)-\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$  (TF Aエステル) を生成する傾向があるが、工程 (1) をマイクロリアクターを用いて、激しく混合し、さらに所定の温度制御を精密に行って、短時間内に完了することにより、上記 P u m m e r e r 転位を防止乃至減少させて、活性化体含有液体を工程 (2) に送入することが可能になる。

#### 【0020】

本発明の製造方法の工程 (2) において、工程 (1) から導入された活性化体含有液体と、1級及び2級アルコールの少なくとも1種を含む液体とが混合され反応させて、前記反応式 (1) の工程 (2) に示されたアルコキシスルホニウム塩を含む液体が調製される。

#### 【0021】

本発明の製造方法の工程 (2) に用いられる1級及び2級アルコールは、それが1級アルコール及び2級アルコール (OH基は、脂肪族炭化水素基の炭素原子に結合しており、芳香族環を形成する炭素原子に結合したもの (フェノール性OH基) を含まない) である限り格別の制限はなく、例えば下記のアルコールを包含する。

(1)  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$  飽和及び不飽和脂肪族1級アルコール類。

メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチ

ルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、ゲラニオール、及びフィトールなど。

(2) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>脂環式炭化水素環の炭素原子にC<sub>1</sub>以上の直鎖状炭化水素基を介して-OH基が結合している脂環式1級アルコール類。

シクロヘキシルメチルアルコール、2-ノルボルナンメタノール、及び5-ノルボルネン-2-メタノールなど。

(3) 芳香族炭化水素環の炭素原子にC<sub>1</sub>以上の直鎖状炭化水素基を介して-OH基が結合している芳香族1級アルコール類。

ペンジルアルコール、フェネチルアルコール、シンナミルアルコール、サリチルアルコール、及び2-フェニル-エタノールなど。

(4) 複素環基の炭素原子に、C<sub>1</sub>以上の直鎖状炭化水素基を介して-OH基が結合している複素環式1級アルコール類。

フルフリルアルコールなど。

(5) C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>飽和及び不飽和脂肪族2級アルコール類。

2-プロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、2-ノナノール、3-ノナノール、4-ノナノール、5-ノナノールなど。

(6) C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>脂環式2級アルコール類。

シクロペンタノール、2-メチルシクロペンタノール、3-メチルシクロペンタノール、2-エチルシクロペンタノール、3-エチルシクロペンタノール、2-n-プロピルシクロペンタノール、3-n-プロピルシクロペンタノール、2-イソプロピルシクロペンタノール、3-イソプロピルシクロペンタノール、2-イソブチルシクロペンタノール、3-イソブチルシクロペンタノール、2-sec-ブチルシクロペンタノール、3-sec-ブチルシクロペンタノール、2-tert-ブチルシクロペンタノール、3-tert-ブチルシクロペンタノール；シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、2-エチルシクロヘキサノール、3-エチルシクロヘキサノール、4-エチルシクロヘキサノール、2-n-ブロピルシクロヘキサノール、3-n-ブロピルシクロヘキサノール、4-n-ブロピルシクロヘキサノール、2-tert-ブチルシクロヘキサノール、3-tert-ブチルシクロヘキサノール；シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、2-イソブチルシクロヘキサノール、3-イソブチルシクロヘキサノール、4-イソブチルシクロヘキサノール、2-イソブチルシクロヘキサノール、3-イソブチルシクロヘキサノール、4-イソブチルシクロヘキサノール、2-sec-ブチルシクロヘキサノール、3-sec-ブチルシクロヘキサノール、4-sec-ブチルシクロヘキサノール、2-tert-ブチルシクロヘキサノール、3-tert-ブチルシクロヘキサノール；シクロヘプタノール、2-メチルシクロヘプタノール、3-メチルシクロヘプタノール、4-メチルシクロヘプタノール、2-エチルシクロヘプタノール、3-エチルシクロヘプタノール、4-エチルシクロヘプタノール、2-n-ブロピルシクロヘプタノール、3-n-ブロピルシクロヘプタノール、4-n-ブロピルシクロヘプタノール、2-tert-ブチルシクロヘプタノール、3-tert-ブチルシクロヘプタノール；シクロヘプタノール、2-メチルシクロヘプタノール、3-メチルシクロヘプタノール、4-メチルシクロヘプタノール、2-イソブチルシクロヘプタノール、3-イソブチルシクロヘプタノール、4-イソブチルシクロヘプタノール、2-イソブチルシクロヘプタノール、3-イソブチルシクロヘプタノール、4-イソブチルシクロヘプタノール、2-tert-ブチルシクロヘプタノール、3-tert-ブチルシクロヘプタノール；シクロオクタノール、2-メチルシクロオクタノール、3-メチルシクロオクタノール、4-メチルシクロオクタノール、5-

メチルシクロオクタノール、2-エチルシクロオクタノール、3-エチルシクロオクタノール、4-エチルシクロオクタノール、5-エチルシクロオクタノール、2-n-プロピルシクロオクタノール、3-n-プロピルシクロオクタノール、4-n-プロピルシクロオクタノール、5-n-プロピルシクロオクタノール、2-イソプロピルシクロオクタノール、3-イソプロピルシクロオクタノール、4-イソプロピルシクロオクタノール、5-イソプロピルシクロオクタノール、2-n-ブチルシクロオクタノール、3-n-ブチルシクロオクタノール、4-n-ブチルシクロオクタノール、5-n-ブチルシクロオクタノール、2-イソブチルシクロオクタノール、3-イソブチルシクロオクタノール、4-イソブチルシクロオクタノール、5-イソブチルシクロオクタノール、2-sec-ブチルシクロオクタノール、3-sec-ブチルシクロオクタノール、4-sec-ブチルシクロオクタノール、5-sec-ブチルシクロオクタノール、2-tert-ブチルシクロオクタノール、3-tert-ブチルシクロオクタノール、4-tert-ブチルシクロオクタノール、5-tert-ブチルシクロオクタノール；デカヒドロー-1-ナフトール、デカヒドロー-2-ナフトール、ノルボルネオール、及びイソボルネオールなど。

### 【0022】

本発明の製造方法の工程(2)において、1級アルコール又は2級アルコールが、工程(2)の反応温度において、固体を形成するものは、工程(1)用有機溶剤と同様の有機溶剤に溶解して用いられる。このときのアルコール濃度は0.1～1.5モル/リットルであることが好ましい。

本発明の製造方法の工程(2)が、マイクロリアクター中において行われる場合には、前記化学式(1)に記載のアルコキシスルホニウム塩の転位を防止乃至減少させて、得られたアルコキシスルホニウム塩含有液体を工程(3)に送入することができる。

### 【0023】

本発明の製造方法の工程(3)において、アルコキシスルホニウム塩含有液体は、塩基性化合物含有液体と混合され、互に反応して前記1級又は2級アルコールに対応するアルデヒド化合物又はケトン化合物を含有する液体を調製する。

前記塩基性化合物は有機アミン化合物例えば、アルキルアミン化合物、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、及びジイソプロピルアミンなどから選ばれることができ好ましく、より好ましくは、トリアルキルアミンから選ばれ、さらに好ましくはトリエチルアミンが用いられる。用いられる塩基性化合物が、工程(3)の反応温度において、液体形態を維持できないときは、工程(1)において用いられた有機溶剤と同様の溶剤中に溶解して用いられる。このときの塩基性化合物の濃度は0.1～2.0モル/リットルであることが好ましい。

工程(3)における混合反応温度は-30～40℃であることが好ましく、より好ましくは0～40℃であり、その滞留時間は1秒～5時間であることが好ましく、より好ましくは10分～1時間である。

工程(3)により調製されたアルデヒド又はケトン化合物含有液体は、工程(3)から導出され、必要によりこの液体は、目的化合物の単離手段、例えば抽出、蒸留、晶析、シリカゲルカラムクロマトグラフィなどの工程に供される。

### 【0024】

本発明の製造方法において、工程(2)に供される1級又は2級アルコールと、工程(1)に供されるスルホニル化合物とのモル比は1:1～1:2.0の範囲内にあることが好ましく、1:1.1～1:3の範囲内にあることがより好ましい。このモル比が1:1未満であると、未反応の1級又は2級アルコールが残留するという不都合が生じることがあり、またそれが1:2.0より高くなると、過剰のスルホニル化合物の分離操作が煩雑になり、工業的、経済性の面で不都合を生ずることがある。

工程(1)がマイクロリアクターを用いて行なわれる場合、スルホキシド化合物含有液体とその活性化剤含有液体との混合反応液が、マイクロミキサ一部の入り口から、工程(2)用反応器の入り口までに滞留する時間は0.001～6.0秒間であることが好ましく、0.01～3秒間であることがより好ましい。

## 【0025】

本発明の製造方法において、行程(2)に供される1級又は2級アルコールと、行程(1)に供されるスルホニル化合物活性化剤とのモル比は1:1～1:2の範囲内にあることが好ましく、1:1.1～1:1.5の範囲内にあることがより好ましい。このモル比が1:1未満であると、未反応の1級又は2級アルコールが残留するという不都合が生じることがあり、またそれが1:2より高くなると、副生物が増加するという不都合を生ずることがある。

## 【0026】

本発明の製造方法の工程(3)に供給される塩基性化合物のモル量は、前記1級又は2級アルコールのモル量の2～20倍であることが好ましく、2.5～6倍であることがより好ましい。塩基性化合物のモル量が、1級又は2級アルコールのモル量の2倍未満であるときは、アルコキシスルホニウム塩からアルデヒド又はケトンへの反応効率が不十分になることがあり、それが20倍をこえると、工業的、経済性の面で好ましくないことがある。

## 【0027】

本発明の製造方法により得られるアルデヒド化合物又はケトン化合物は、それぞれ、原料1級アルコール又は2級アルコールに対応するものであって、本発明の製造方法により、例えば下記化合物を製造することができる。

## (1) アルデヒド類

例えば、飽和脂肪族アルデヒド〔例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキサナール、高位アルデヒド(オクタアルデヒド、ノナアルデヒドなど)〕、不飽和脂肪族アルデヒド(例えば、アクロレインなど)、グリオキザール、メチルグリオキザール、脂肪族ポリアルデヒド(例えば、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、スペリンアルデヒド、セバシンアルデヒドなど)、アミノアセトアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、オキシベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アミノベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、1-ナフチルアセトアルデヒド、バニリン(バニルアルデヒド)、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；ホルミルシクロヘキサン、シトロネラール、シトラールなどの脂環族アルデヒド；及びニコチンアルデヒド、フルフラールなどの複素環アルデヒドなど。

## (2) ケトン類

アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ピナコロンなどの脂肪族ケトン；シクロヘキサン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、2-メチルシクロヘキサン、2-エチルシクロヘキサン、2,6-ジメチルシクロヘキサン、4-クロロシクロヘキサン、4-メトキシシクロヘキサン、メントン、カンファーなどの脂環族ケトン(環状ケトン)；アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、デオキシベンゾイン、1-ナフタレノンなどの芳香族ケトン；インデン-1-オノン、1,2,3-インダントリオノン、フルオレン-9-オノン、4-ピラノンなどの複素環ケトンなど。

上記アルデヒド化合物及びケトン化合物は、有機化合物薬剤、農薬などの分野に有用なものである。

## 【0028】

## 実施例

本発明方法を、下記実施例によりさらに説明する。

## 【実施例1】

## 【0029】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程(1)、(2)、(3)を下記反応器を用いて、実施した。

## 工程(1)

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅（液体流路内径）：40  $\mu$ m）を使用した。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、それぞれ液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を使用した。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径0.1mm、長さ3.2cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を使用した。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガストライシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間0.01秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.5当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は0.01秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	78%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	5%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	3%
シクロヘキサンノール	10%

### 【実施例2】

#### 【0030】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40  $\mu$ m）を使用した。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、それぞれ液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を使用した。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径0.25mm、長さ3.2cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を使用した。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20°Cに設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30°Cの水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリングを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間0.05秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.5当量であり工程（1）の反応温度は-20°Cであり反応時間は0.05秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	6.6%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサンノール	2.1%

### 【実施例3】

#### 【0031】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40  $\mu$ m）を使用した。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、それぞれ液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を使用した。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガストライシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.5当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサンノン	6.6%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサンノール	1.8%

### 【実施例4】

#### 【0032】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer. 2、インレイ：Agメ

ッキ、スリット幅：40  $\mu\text{m}$ ）を使用した。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0 mm、長さ20 cm）を接続し、それぞれ液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を使用した。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ100 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ10 cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20 °Cに設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1 mm、長さ50 cm）を介してSUSチューブ（内径1.0 mm、長さ100 cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30 °Cの水槽中に浸漬した。

ガストライシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間24秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0 ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0 ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.5当量であり工程（1）の反応温度は-20 °Cであり反応時間は24秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	70 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	5 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6 %
シクロヘキサンノール	15 %

### 【実施例5】

#### 【0033】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40  $\mu\text{m}$ ）を使用した。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ10cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリングを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間12秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.5当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	71%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	5%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6%
シクロヘキサンノール	15%

### 【実施例6】

#### 【0034】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

T一字ジョイント型反応器（断面内径：0.8mm）

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液

体供給源に接続した。

工程 (2)

マイクロリアクター (IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40  $\mu\text{m}$ ) を使用した。

工程 (1) のT字ジョイント型反応器の反応生成液体導出チャンネルと、工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ (内径1.0mm、長さ10cm) により接続し、アルコール供給源と、工程 (2) 用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ (内径1.0mm、長さ20cm) により接続した。

工程 (3)

マイクロリアクター (工程 (2) 用マイクロリアクターと同じ) を使用した。

工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程 (3) 用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ (内径1.0mm、長さ10cm) により接続した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ (内径1.0mm、長さ20cm) により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ (内径1.0mm、長さ20cm) を接続した。

前記工程 (1) 用反応器、工程 (2) , (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径1mm、長さ50cm) を介してSUSチューブ (内径1.0mm、長さ100cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリングを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) /塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程 (1) におけるTFAAの使用量は、1.5当量であり工程 (1) の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	72%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	10%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	3%
シクロヘキサンノール	8%

【実施例7】

【0035】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程 (1) , (2) , (3) を下記反応器を用いて、実施した。

工程 (1)

マイクロリアクター (IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40  $\mu\text{m}$ ) を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ (内径：1.0mm、長さ20cm) を接続し、これを液

体供給源に接続した。

工程 (2)

T字ジョイント型反応器（断面内径0.8mm）を使用した。

工程(1)のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程(2)の反応器の反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程(2)用反応器のアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

工程 (3)

マイクロリアクター（工程(1)用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程(2)の反応器の反応生成液導出チャンネルと、工程(3)用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程(3)用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程(1)、(3)用マイクロリアクター工程(2)用反応器及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程(3)用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程(1)用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程(2)用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程(2)用反応器に送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程(3)用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程(3)用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程(1)におけるTFAAの使用量は、1.5当量であり工程(1)の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	5.5%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	2.4%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4%
シクロヘキサンノール	1.5%

【実施例8】

【0036】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程(1)、(2)、(3)を下記反応器を用いて、実施した。

工程(1)

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：A gメッキ、スリット幅：40μm）

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程(2)

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径0.1mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

T字ジョイント型反応器（断面内径0.8mm）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2）用マイクロリアクター工程（3）用反応器及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリングを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.5当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	6.9%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	7%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサンノール	1.9%

### 【実施例9】

#### 【0037】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ2.0cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程（2）

T字ジョイント型反応器（断面内径：0.8mm）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）の反応器の反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）の反応器の反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（3）用マイクロリアクター工程（2）用反応器及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用反応器に送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用反応器中に送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	63%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	22%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4%
シクロヘキサンノール	9%

### 【実施例10】

#### 【0038】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer.2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマ

イクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ10cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度2.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロミキサーに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.0当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	6.7%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	1%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4%
シクロヘキサンノール	23%

### 【実施例11】

#### 【0039】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1

. 0 mm、長さ 10 cm) により接続し、アルコール供給源と、工程 (2) 用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) により接続した。

### 工程 (3)

マイクロリアクター (工程 (1) 用マイクロリアクターと同じ)

工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程 (3) 用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 10 cm) により接続した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) を接続した。

前記工程 (1), (2), (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度 -20 °C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介してSUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 30 °C の水槽中に浸漬した。

ガスライタシリンジを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 2. 0 モル/リットルのジメチルスルホキシド (DMSO) / 塩化メチレン溶液と、濃度 2. 0 モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) / 塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1. 0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 2. 4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1. 0 モル/リットルのシクロヘキサンノール / 塩化メチレン溶液を、流量 2. 0 ml/分で工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1. 2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1. 5 モル/リットルのトリエチルアミン / 塩化メチレン溶液を、流量 4. 0 ml/分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) におけるDMSO及びTFAAの使用量は、1. 0 当量であり工程 (1) の反応温度は -20 °C であり反応時間は 2. 4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサンノン	6 9 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	5 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4 %
シクロヘキサンノール	1 7 %

### 【実施例 12】

#### 【0040】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程 (1), (2), (3) を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程 (1)

マイクロリアクター (IMM社製、シングルミキサー V e r. 2、インレイ: Agメッキ、スリット幅: 40  $\mu$ m) を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ (内径: 1. 0 mm、長さ 20 cm) を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程 (2)

マイクロリアクター (工程 (1) 用と同じ) を用いた。

工程 (1) のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ (内径 1

. 0 mm、長さ 10 cm) により接続し、アルコール供給源と、工程 (2) 用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) により接続した。

### 工程 (3)

マイクロリアクター (工程 (1) 用マイクロリアクターと同じ) を用いた。

工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程 (3) 用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 10 cm) により接続した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) を接続した。

前記工程 (1), (2), (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度 -20 °C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介してSUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 30 °C の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリングを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 4. 0 モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度 2. 4 モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) /塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1. 0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 2. 4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1. 0 モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量 2. 0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 1. 2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 3. 0 モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量 4. 0 ml/分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における TFAA の使用量は、1. 2 当量であり工程 (1) の反応温度は -20 °C であり反応時間は 2. 4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	74 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	2 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4 %
シクロヘキサンノール	15 %

### 【実施例 13】

#### 【0041】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程 (1), (2), (3) を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程 (1)

マイクロリアクター (IMM社製、シングルミキサー V e r. 2、インレイ: Agメッキ、スリット幅: 40  $\mu$ m) を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ (内径: 1. 0 mm、長さ 20 cm) を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程 (2)

マイクロリアクター (工程 (1) 用と同じ) を用いた。

工程 (1) のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ (内径 1. 0 mm、長さ 10 cm) により接続し、アルコール供給源と、工程 (2) 用マイクロ

アクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガストライシンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度0.8モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度0.5モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度0.2モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度0.3モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	84%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	4%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサンノール	9%

### 【実施例14】

#### 【0042】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer.2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

0 cm) により接続した。

### 工程 (3)

マイクロリアクター (工程 (1) 用マイクロリアクターと同じ) を用いた。

工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程 (3) 用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 10 cm) により接続した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用 SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) を接続した。

前記工程 (1), (2), (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続された SUS チューブを、温度 0 °C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用 SUS チューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介して SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 30 °C の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリジンジを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 4.0 モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度 3.0 モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) /塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 2.4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml/分で工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.4 モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml/分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における TFAA の使用量は、1.5 当量であり工程 (1) の反応温度は 0 °C であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	3.6 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	9 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	2 %
シクロヘキサンノール	4.8 %

### 【実施例 15】

#### 【0043】

本発明の製造方法により、デカノールからデカナールの製造するに際し、その工程 (1), (2), (3) を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程 (1)

マイクロリアクター (IMM 社製、シングルミキサー Ver. 2、インレイ：Ag メッキ、スリット幅：40 μm) を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUS チューブ (内径：1.0 mm、長さ 20 cm) を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程 (2)

マイクロリアクター (工程 (1) 用と同じ) を用いた。

工程 (1) のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 10 cm) により接続し、アルコール供給源と、工程 (2) 用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) により接続した。

### 工程 (3)

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのデカノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.6モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

デカナール	71%
トリフルオロアセテート	18%
デシルメチルチオメチルエーテル	8%
デカノール	5%

### 【実施例16】

#### 【0044】

本発明の製造方法により、2-オクタノールから2-オクタノンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer.2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

#### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1）、（2）、（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

2-オクタノン	87%
オクチルトリフルオロアセテート	2%
アクチルチオメチルエーテル	5%
2-オクタノール	8%

### 【実施例17】

#### 【0045】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1）、（2）、（3）を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：A gメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

#### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応

生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガストライドリーニングを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は2.4秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	77%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	4%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサンノール	12%

### 【実施例18】

#### 【0046】

本発明の製造方法により、ベンジルアルコールからベンズアルデヒドの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer.2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

#### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）に

より接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1）、（2）、（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は0.01秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

ベンズアルデヒド	8.8%
ベンジルトリフルオロアセテート	8%
ベンジルアルコール	3%

### 【実施例19】

#### 【0047】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1）、（2）、（3）を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVee. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径0.1mm、長さ3.2cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

#### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）によ

り接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1）、（2）、（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間0.01秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程（1）の反応温度は-20℃であり反応時間は0.01秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	75%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	1%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6%
シクロヘキサンノール	15%

### 【実施例20】

#### 【0048】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1）、（2）、（3）を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer.2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径0.1mm、長さ3.2cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

#### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1

. 0 mm、長さ 20 cm) を接続した。

前記工程 (1)、(2)、(3) 用マイクロリアクター及びそれに接続された S U S チューブを、温度 0 ℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用 S U S チューブの末端に、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介して S U S チューブ (内径 1. 0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 30 ℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 4. 0 モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度 2. 4 モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (T F A A) /塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1. 0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 0. 01 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1. 0 モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量 2. 0 ml/分で工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1. 2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1. 5 モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量 4. 0 ml/分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における T F A A の使用量は、1. 2 当量であり工程 (1) の反応温度は 0 ℃であり反応時間は 0. 01 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	80 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	1 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6 %
シクロヘキサンノール	10 %

### 【実施例 21】

#### 【0049】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程 (1)、(2)、(3) を下記反応器を用いて、実施した。

##### 工程 (1)

マイクロリアクター (IMM社製、シングルミキサー V e r . 2、インレイ: A g メッキ、スリット幅: 40  $\mu$  m) を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ (内径: 1. 0 mm、長さ 20 cm) を接続し、これを液体供給源に接続した。

##### 工程 (2)

マイクロリアクター (工程 (1) 用と同じ)

工程 (1) のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ (内径 0. 1 mm、長さ 3. 2 cm) により接続し、アルコール供給源と、工程 (2) 用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) により接続した。

##### 工程 (3)

マイクロリアクター (工程 (1) 用マイクロリアクターと同じ) を用いた。

工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程 (3) 用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ (内径 1. 0 mm、長さ 10 cm) により接続した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、S U S チューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用 S U S チューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間0.01秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（1）におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程（1）の反応温度は20℃であり反応時間は0.01秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	71%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	2%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4%
シクロヘキサンノール	19%

### 【実施例22】

#### 【0050】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer.2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

#### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチ

チューブを、温度0℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程(3)用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製チューブ(内径1mm、長さ10cm)を介してSUSチューブ(内径1.0mm、長さ100cm)を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリンジを用いて、工程(1)用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.3秒の後、直ちに反応生成液を、工程(2)用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程(2)用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程(3)用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程(3)用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程(1)におけるTFAAの使用量は、1.2当量であり工程(1)の反応温度は0℃であり反応時間は2.3秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	32%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	7%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	3%
シクロヘキサンノール	50%

### 【実施例23】

#### 【0051】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程(1)、(2)、(3)を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程(1)

マイクロリアクター( IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm)を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ(内径：1.0mm、長さ20cm)を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程(2)

マイクロリアクター(工程(1)用と同じ)を用いた。

工程(1)のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径0.25mm、長さ3.2cm)により接続し、アルコール供給源と、工程(2)用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続した。

#### 工程(3)

マイクロリアクター(工程(1)用マイクロリアクターと同じ)を用いた。

工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程(3)用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ10cm)により接続した。また、工程(3)用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)を接続した。

前記工程(1)、(2)、(3)用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスサイトシリンジを用いて、工程(1)用マイクロリアクターに、濃度2.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.3秒の後、直ちに反応生成液を、工程(2)用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程(2)用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程(3)用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量4.0ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程(3)用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を流量4.0ml／分で、また濃度3.0モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)／塩化メチレン溶液を流量2.0ml／分で送液し、反応混合液滞留時間0.02秒の後、直ちに反応生成液を、工程(2)用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度2.0モル／リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml／分で工程(2)用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間0.6秒の後、直ちに、反応生成液を、工程(3)用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量1.6ml／分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程(3)用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	55%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	9%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	7%
シクロヘキサンノール	27%

#### 【実施例24】

##### 【0052】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程(1)、(2)、(3)を下記反応器を用いて、実施した。

##### 工程(1)

マイクロリアクター( IMM社製、シングルミキサーVer. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm)を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ(内径：1.0mm、長さ20cm)を接続し、これを液体供給源に接続した。

##### 工程(2)

マイクロリアクター(工程(1)用と同じ)を用いた。

工程(1)のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ10cm)により接続し、アルコール供給源と、工程(2)用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続した。

##### 工程(3)

マイクロリアクター(工程(1)用マイクロリアクターと同じ)を用いた。

工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程(3)用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ10cm)により接続した。また、工程(3)用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)を接続した。

前記工程(1)、(2)、(3)用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスサイトシリンジを用いて、工程(1)用マイクロリアクターに、濃度2.0モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を流量4.0ml／分で、また、濃度3.0モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量2.0ml／分で送液し、反応混合液滞留時間0.8秒の後、直ちに反応生成液を、工程(2)用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度2.0モル／リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml／分で工程(2)用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間0.6秒の後、直ちに、反応生成液を、工程(3)用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量1.6ml／分で送液

し、上記反応操作を4分間行った後、工程(3)用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	60%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	7%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	7%
シクロヘキサン	23%

### 【実施例25】

#### 【0053】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程(1)、(2)、(3)を下記反応器を用いて、実施した。

#### 工程(1)

マイクロリアクター( IMM社製、シングルミキサー Ver. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm)を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ(内径：1.0mm、長さ20cm)を接続し、これを液体供給源に接続した。

#### 工程(2)

マイクロリアクター(工程(1)用と同じ)

工程(1)のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ10cm)により接続し、アルコール供給源と、工程(2)用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続した。

#### 工程(3)

マイクロリアクター(工程(1)用マイクロリアクターと同じ)を用いた。

工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程(3)用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ10cm)により接続した。また、工程(3)用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)を接続した。

前記工程(1)、(2)、(3)用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-30℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程(1)用マイクロリアクターに、濃度2.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液を4.0ml/分の流量で、また、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間0.8秒の後、直ちに反応生成液を、工程(2)用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度2.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程(2)用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間0.6秒の後、直ちに、反応生成液を、工程(3)用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量1.6ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程(3)用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	58%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	11%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	9%

シクロヘキサノール

21%

## 【実施例26】

## 【0054】

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程(1)、(2)、(3)を下記反応器を用いて、実施した。

## 工程(1)

マイクロリアクター( IMM社製、シングルミキサーVer. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40  $\mu$ m)を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ(内径：1.0mm、長さ20cm)を接続し、これを液体供給源に接続した。

## 工程(2)

マイクロリアクター(工程(1)用と同じ)を用いた。

工程(1)のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ10cm)により接続し、アルコール供給源と、工程(2)用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続した。

## 工程(3)

マイクロリアクター(工程(1)用マイクロリアクターと同じ)を用いた。

工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程(3)用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径0.25mm、長さ3.2cm)により接続した。また、工程(3)用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)を接続した。

前記工程(1)、(2)、(3)用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガストライシリンジを用いて、工程(1)用マイクロリアクターに、濃度2.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液を4.0ml/分の流量で、また濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間0.8秒の後、直ちに反応生成液を、工程(2)用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度2.0モル/リットルのシクロヘキサノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程(2)用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間0.01秒の後、直ちに、反応生成液を、工程(3)用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度トリエチルアミンを、流量1.6ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程(3)用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	52%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	10%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6%
シクロヘキサノール	29%

## 【実施例27】

## 【0055】

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程(1)、(2)、(3)を下記反応器を用いて、実施した。

## 工程(1)

マイクロリアクター( IMM社製、シングルミキサーVer. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40  $\mu$ m)を用いた。

ッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ30cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度2.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液を4.0ml/分の流量で、また濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間0.8秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度2.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.8秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量1.6ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	64%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	7%
シクロヘキサンノール	23%

### 【実施例28】

#### 【0056】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーVer.2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマ

イクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1）、（2）、（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度2.2モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液を1.0ml/分の流量で、また濃度2.1モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液を、流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量0.8ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	6.3%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6%
シクロヘキサンノール	2.2%

### 【実施例29】

#### 【0057】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1）、（2）、（3）を下記反応器を用いて、実施した。

### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応

生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1）、（2）、（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度2.2モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液を流量1.0ml/分で、また、濃度2.1モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）/塩化メチレン溶液を、流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量0.8ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	60%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	8%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサン	24%

### 【実施例30】

#### 【0058】

本発明の製造方法により、シクロヘキサンノールからシクロヘキサンの製造するに際し、その工程（1）、（2）、（3）を下記反応器を用いて、実施した。

##### 工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサーV e r. 2、インレイ：Agメッキ、スリット幅：40μm）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0mm、長さ20cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

##### 工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

##### 工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）によ

り接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1）、（2）、（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスサイトシリジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml／分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル／リットルのシクロヘキサンノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml／分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量0.8ml／分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサン	6.2%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	8%
シクロヘキサンノール	21%

#### 〔比較例1〕（バッチ合成例）

##### 【0059】

アルゴンガス雰囲気中において、内容積30mlのシュレンク管中に、濃度4モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液1mlを入れ、これを-23℃の温度に冷却した。この溶液を、マグネットクスターを用いて攪拌しながら、これに濃度2.4モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液1mlを、0.1ml／分の添加速度で滴下混合した。

滴下混合の終了後10分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度1.0モル／リットルのデカノール／塩化メチレン溶液2mlを、0.2ml／分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後10分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度1.5モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液4mlを、添加速度0.4ml／分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

デカナール	8%
デシルトリフルオロアセテート	6.6%
メチルチオメチルエーテル	1%
デカノール	27%

#### 〔比較例2〕（バッチ合成例）

##### 【0060】

アルゴンガス雰囲気中において、内容積30mlのシュレンク管中に、濃度4モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液1mlを入れ、これを-23℃の温度に冷却した。この溶液を、マグネットクスターを用いて攪拌しながら、これに濃度2.4モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液1mlを、0.1ml／分の添

加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後10分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度1.0モル/リットルの2-オクタノール/塩化メチレン溶液2mlを、0.2ml/分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後10分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液4mlを、添加速度0.4ml/分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

2-オクタノン	10%
オクチルトリフルオロアセテート	38%
オクチルメチルチオメチルエーテル	1%
2-オクタノール	49%

#### 〔比較例3〕 (バッチ合成例)

##### 【0061】

アルゴンガス雰囲気中において、内容積30mlのシュレンク管中に、濃度4モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液2mlを入れ、これを-27℃の温度に冷却した。この溶液を、マグネテックスターを用いて攪拌しながら、これに濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物/塩化メチレン溶液2mlを、0.2ml/分の添加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後10分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液4mlを、0.4ml/分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後10分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度1.4モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液8mlを、添加速度0.8ml/分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

シクロヘキサン	45%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	11%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサンノール	36%

#### 〔比較例4〕 (バッチ合成例)

##### 【0062】

アルゴンガス雰囲気中において、内容積30mlのシュレンク管中に、濃度4モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液1mlを入れ、これを-23℃の温度に冷却した。この溶液を、マグネテックスターを用いて攪拌しながら、これに濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物/塩化メチレン溶液1mlを、0.1ml/分の添加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後10分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサンノール/塩化メチレン溶液2mlを、0.2ml/分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後10分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液4mlを、添加速度0.4ml/分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

シクロヘキサン	16%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	60%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	2%
シクロヘキサンノール	14%

## 〔比較例5〕 (バッチ合成例)

## 【0063】

アルゴンガス雰囲気中において、内容積30mlのシュレンク管中に、濃度4モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液1mlを入れ、これを-23℃の温度に冷却した。この溶液を、マグネットスターラーを用いて攪拌しながら、これに濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物/塩化メチレン溶液1mlを、0.1ml/分の添加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後10分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度1.0モル/リットルのベンジルアルコール/塩化メチレン溶液2mlを、0.2ml/分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後10分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液4mlを、添加速度0.4ml/分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

ベンズアルデヒド	39%
ベンジルトリフルオロアセテート	40%
ベンジルアルコール	20%

## 【産業上の利用可能性】

## 【0064】

本発明の製造方法は、1級アルコール又は2級アルコールから、それに対応するアルデヒド化合物又はケトン化合物を、-30℃以下というような従来方法における所要温度よりも比較的に高い温度において、短時間内に、高収率をもって製造することを可能にするものであって、実用上きわめて有用なものである。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 1級又は2級アルコールから、対応するアルデヒド又はケトン化合物を、比較的高い温度において、短時間内に高収率を製造する方法の提供。

【解決手段】 スルホキシド化合物と、その活性化剤との反応により活性化体を製造する工程（1）と、この活性化体と1級又は2級アルコールとの反応によりアルコキシスルホニウム塩を製造する工程（2）と、この反応生成物に塩基を反応させて、アルデヒド又はケトンを製造する工程（3）を含み、その少なくとも1工程、好ましくは工程（1）及び（2）をマイクロリアクターを用いて行う。

【選択図】 なし

特願 2004-020166

出願人履歴情報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 住所変更

住所 山口県宇部市大字小串1978番地の96  
氏名 宇部興産株式会社